

## SOLAR BATTERY MODULE

Patent Number: JP6318728  
Publication date: 1994-11-15  
Inventor(s): KATAOKA ICHIRO; others: 03  
Applicant(s): CANON INC  
Requested Patent: ☐ JP6318728  
Application Number: JP19930107048 19930507  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L31/042; H01L31/04  
EC Classification:  
Equivalents: JP3267738B2

---

### Abstract

---

**PURPOSE:**To provide a solar battery module which is not deteriorated in photoelectric conversion function and can exert a stable performance even under a high-humidity condition and, at the same time, with light receiving surface excellent in resistance to scuffing.

**CONSTITUTION:**The light receiving surface side of a photovoltaic element 103 is successively coated with a transparent organic high polymer layer 102 and fluoride copolymer layer 107. In the layer 102, a transparent moisture barrier film composed of a high polymer film 104 with a transparent inorganic insulating thin film 105 on its surface is provided.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318728

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/042 31/04		7376-4M 7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	R F

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

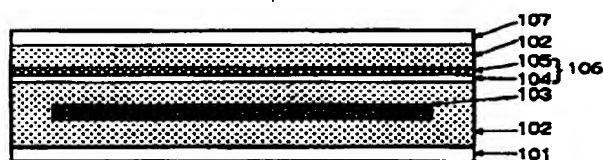
(21)出願番号	特願平5-107048	(71)出願人	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成5年(1993)5月7日	(72)発明者	片岡 一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
		(72)発明者	永山 誠紀 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
		(72)発明者	森 隆弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 福森 久夫
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 太陽電池モジュール

(57)【要約】

【目的】 高湿度環境下でも光電変換機能の低下が少なく、受光表面の耐擦傷性に優れた太陽電池モジュールを提供する。

【構成】 光起電力素子103の受光面側が透明な有機高分子層102とフッ化物重合体層107で順次覆われている。有機高分子層102中には、透明無機絶縁体薄膜105を表面に形成した高分子フィルム104からなる透明防湿フィルムが挿入されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光起電力素子の受光面側が透明有機高分子層とフッ化物重合体層で順次覆われている太陽電池モジュールにおいて、前記透明有機高分子層内に、透明無機絶縁体薄膜を表面に形成した高分子フィルムを少なくとも一枚挿入したことを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項2】 前記透明無機絶縁体薄膜の厚さが10  $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項3】 前記透明無機絶縁体薄膜が、酸化珪素、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム及び酸化ジルコニアから選択される少なくとも一種類以上の金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1または2記載の太陽電池モジュール。

【請求項4】 前記透明無機絶縁体薄膜が、プラズマCVD法あるいはスパッタ法によって前記高分子フィルム上に形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項5】 前記透明無機絶縁体薄膜が、金属アルコキシド化合物、シラノール化合物、金属アセチルアセトナートのうち少なくとも一種類以上を含む塗料の塗布によって前記高分子フィルム上に形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項6】 前記透明無機絶縁体薄膜が表面に形成された前記高分子フィルムの表面を、シランカップリング剤、有機チタネート化合物等の有機金属化合物で処理することを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項7】 前記透明有機高分子層中にシランカップリング剤、有機チタネート化合物のうちのいずれか一方を含有させることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項8】 前記高分子フィルムが、厚さ20  $\mu$ m以上の硬質フィルムであることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項9】 前記硬質フィルムが、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂のうちいずれか一種類の樹脂を原料とするフィルムであることを特徴とする請求項8記載の太陽電池モジュール。

【請求項10】 前記光起電力素子が、導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層と、透明導電層を形成したものであることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項11】 前記半導体光活性層が非晶質半導体薄膜であることを特徴とする請求項10記載の太陽電池モジュール。

【請求項12】 前記非晶質半導体薄膜がアモルファスシリコンであることを特徴とする請求項11記載の太陽電池モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、太陽電池モジュールに関し、特に導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層と透明導電層が形成された光起電力素子から構成される太陽電池モジュールに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題に対する意識の高まりが世界的に広がりを見せている。特に、CO<sub>2</sub> 排出に伴う地球の温暖化現象に対する危機感は深刻であり、環境汚染がなくクリーンなエネルギーへの希求はますます強まっている。太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源としての期待が高い。

【0003】 太陽電池には様々な形態があり、その代表的なものとして、結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン系太陽電池、銅インジウムセレンアイド太陽電池、化合物半導体太陽電池等が知られている。この中で、薄膜結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン系太陽電池、並びに化合物半導体太陽電池は、比較的低コストであり、また大面積化が可能であるため、各方面で活発に研究開発が進められている。

【0004】 またこれらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、更にその上に透明導電層を形成した、アモルファスシリコン系太陽電池を代表とする薄膜太陽電池は、軽量であり、また耐衝撃性やフレキシブル性に富んでいるので、太陽電池における将来のモジュール形態として有望視されている。

【0005】 ところが上記の薄膜太陽電池では、ガラス基板上にシリコンを堆積する場合と異なり、光入射側表面を透明な被覆材で覆って太陽電池を保護する必要がある。この表面被覆材としては、従来は例えば、最表面にフッ素樹脂フィルムやフッ素樹脂塗料等の透明なフッ化物重合体薄膜を、またその内側には種々の熱可塑性透明有機樹脂をそれぞれ配した構成が採られている。このうちフッ化物重合体薄膜を用いるのは、これが耐候性・撥水性に富んでおり、劣化・汚れによる光透過率の減少に起因する太陽電池モジュールの変換効率の低下を少なく抑えることができるためである。また熱可塑性透明樹脂は安価であり、内部の光起電力素子（太陽電池）を保護するために大量に用いることができる。

【0006】 このような太陽電池モジュールの従来例を図6に示した。この太陽電池モジュールは、フッ化物重合体薄膜層601、熱可塑性透明有機樹脂602、光起電力素子603、絶縁体層604から構成されるものである。この例では光起電力素子603の外周に熱可塑性

10

20

30

40

50

透明有機樹脂602を配して、受光面の有機樹脂と同じものを裏面にも用いた構造としている。フッ化物重合体薄膜層601には、より具体的には、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）フィルム、PVF（ポリフッ化ビニル）フィルム等のフッ素樹脂フィルムが用いられる。また熱可塑性透明有機樹脂602には、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、ブチラール樹脂等が用いられる。更に絶縁体層604には、ナイロンフィルム、アルミラミネートテドラーフィルムをはじめとする種々の有機樹脂フィルムが用いられる。この従来例において熱可塑性透明有機樹脂602は、光起電力素子603とフッ化物重合体薄膜層601及び絶縁体層604との接着剤としての役割の他、外部からの引っかかりや衝撃等から太陽電池を保護する充填材の役割も果たしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような光起電力素子は、湿度の影響を受け易く、このため高湿度使用下における太陽電池モジュールの光電変換機能の低下は深刻な問題であった。これは、光起電力素子自体の劣化の他、モジュールに用いられる集電電極からの金属イオンの溶出と移動による素子の短絡電流の増加が主因と考えられており、このような機能低下を防止するための技術が種々提案されている。

【0008】そのうち、光起電力素子をガラスにより被覆する構成、即ちガラスによって光起電力素子である太陽電池を封止する構造が最も優れた方法であり、従来より数多く行われているものの、フレキシブル性、耐衝撃性、軽量化、低コスト化の点で問題がある。また上記した図6のような構成は、このような問題がないものの、フッ化物重合体薄膜の防湿性が乏しく、更に内側の有機樹脂の吸水性と相まって、光起電力素子の湿度による劣化を防止することができない。

【0009】また特開昭59-73942号公報と特開昭60-170980号公報には、接着剤層と接する面を高周波スパッタエッチング処理したフッ素樹脂フィルムや三フッ化塩化エチレン樹脂フィルムと接着剤によって太陽電池を被覆する方法が提案されている。ところが低透湿率の三フッ化塩化エチレン樹脂フィルムといえども有機高分子材料に変わりはなく、このため高温高湿度下では水蒸気の透過は避け難く、厳しい条件下での加速耐湿試験では水蒸気の侵入により太陽電池モジュールの光電変換機能の低下が観測されることがあった。

【0010】一方、太陽電池モジュールの最表面に形成されるフッ化物重合体薄膜は、通常その厚さは30~100 $\mu$ mと薄く、また表面の硬度が小さい。よってフッ化物重合体薄膜は、外部から加えられる破壊要因、特に引っかかりに対して弱く、容易に穴があく。またフッ化物重合体薄膜の下に設けられる熱可塑性透明有機樹脂も硬度が小さい。このため、外部からの破壊要因による損傷

が内部の光起電力素子に及び易い。このため樹脂層の厚くする必要があるが、これによりモジュールの重量増加を招く。また樹脂としては可燃性の樹脂が多量に用いられるため、難燃性が要求される建材に太陽電池モジュールを共用する場合での適用が困難であった。

【0011】この欠点を解決するために、光起電力素子の表面に無機酸化物層を形成し、更にその上をフッ素樹脂層で覆う方法が提案されていた。しかしながら、素子表面の微細なテクスチャー、集電電極、個々の太陽電池ユニットを直列及び/または並列化するための接続部分、集電電極からの電流をさらに集める集電ワイヤー等の凹凸のある光起電力素子に、塗料の塗布や蒸着等によって無機酸化物層を均一に形成することは困難である。このため、無機酸化物層の局所的な薄膜部分に発生し易いピンホール等からの水蒸気の侵入の恐れがあった。また無機酸化物は素子表面との密着性に乏しく、素子基板の曲げによりクラックや剥離が発生し易かった。更に、このように無機酸化物層の薄膜一層を光起電力素子上に設ける方法では、充分な防湿性や耐擦傷性を確保することが難しく、これを解決するために厚膜化した場合には、無機物の脆弱性や光起電力素子との熱膨張係数の違いを原因とするクラックや剥離を生じ易くなる。また生産性の面から見れば、塗料の塗布あるいはスパッタ・蒸着により無機酸化物層を光起電力素子表面に形成する方法は、工程が煩雑で、多くのタクトタイムを費やすため、生産性の低下や生産コストの増大につながる可能性があった。

【0012】本発明は、高湿度環境下でも光電変換機能の低下が少なく、長期的に安定した性能を発揮するとともに、受光表面の耐擦傷性に優れ、また生産性の高い太陽電池モジュールを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意研究開発を重ねた結果、光起電力素子の受光面側の有機高分子層中に透明無機絶縁体薄膜を表面に形成した高分子フィルムを挿入することで、外部からの太陽電池モジュールへの透湿を抑え高湿度環境下での光電変換機能の低下を低減できるとともに、モジュール受光表面の耐擦傷性を充分に確保できることを見出した。

【0014】即ち本発明の太陽電池モジュールは、光起電力素子の受光面側が透明有機高分子層とフッ化物重合体層で順次覆われている太陽電池モジュールにおいて、前記透明有機高分子層内に、透明無機絶縁体薄膜を表面に形成した高分子フィルムを少なくとも一枚挿入したことを特徴とする。

【0015】

【作用】光起電力素子の受光面側が透明有機高分子層とフッ化物重合体層で順次覆われた太陽電池モジュールにおいて、有機高分子層中に上記のように透明無機絶縁

体薄膜を表面に形成した高分子フィルム（透明防湿フィルム）を挿入することによって、従来問題となっていた湿度による太陽電池モジュールの性能低下を大幅に抑制できる。

【0016】尚、透明無機絶縁体薄膜を高分子フィルム上に形成することで、従来のように光起電力素子上に直接形成する場合に比べて、ピンホール発生が極めて少なく且つ均一な被覆が可能となる。また透明無機絶縁体薄膜を構成する金属酸化物と高分子フィルムとの間の密着力は容易に高めることができるため、従来のように光起電力素子の表面に形成する場合のようなクラックや剥離の発生をおさえることができる。

【0017】また有機高分子層に設けられた上記透明防湿フィルムは、引っかかり等から光起電力素子の損傷を防ぐ機械的な保護膜の役目も果たすため、太陽電池モジュールの耐擦傷性の向上も図れる。

【0018】そして、必要に応じて上記の透明防湿フィルムを複数枚有機高分子層内に設けることで、防湿性や耐擦傷性を容易に向上できる。またこの場合、予め透明防湿フィルムを用意しておけば現状の真空ラミネーターによる太陽電池モジュールの製造プロセスをほとんど変更する必要がない。更に、ロールラミネーター等種々のラミネートプロセスへの導入も容易に実現できる。このため、従来より行われていた光起電力素子表面への無機質層形成による方法に比べて、生産性の面からみても有利である。

（実施態様例）以下、本発明の太陽電池モジュールの実施態様例の構成を説明する。

【0019】図1に本発明の太陽電池モジュールの実施態様例の一例を示した。この太陽電池モジュールは、絶縁性の裏面材101、光起電力素子103、透明な有機高分子層102、フッ化物重合体フィルム107、高分子フィルム104、透明無機絶縁体薄膜105から作られる。透明無機絶縁体薄膜105は高分子フィルム104の表面に形成され、これらによって透明防湿フィルム106が構成される。

【0020】光起電力素子103の裏面側には、接着剤を兼ねる有機高分子層102を介して、絶縁性の裏面材101が貼り付けられている。また光起電力素子103の受光面側にはフッ化物重合体フィルム107が透明有機高分子層102によって接着される。これにより、2つの有機高分子層102の間に、高分子フィルム104の表面に透明無機絶縁体薄膜105を形成してなる透明防湿フィルム106が挟持されている。

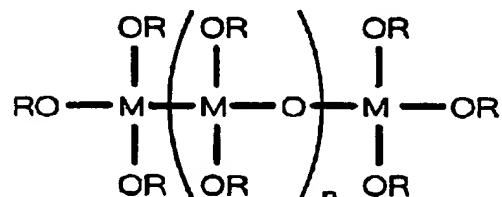
【0021】透明防湿フィルム106は、高分子フィルム104の少なくとも一方の面に透明無機絶縁体をコーティングすることによって形成される。コーティングの方法としては、塗料の塗布によるか、塗料の高分子フィルムへの濡れ性が悪い場合はプラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法ある

いはスパッタ法による。

【0022】次に透明無機絶縁体薄膜105の形成方法について以下に述べる。無機絶縁体の形成を塗料の塗布で行う場合、例えば化1に示すような化学構造を有する金属アルコキシド化合物を主成分として含む塗料の塗布がある。

【0023】

【化1】



M：金属原子

上記の金属アルコキシド化合物は、触媒的作用によって脱アルコール・脱水反応を経て重合し、加熱して溶媒を蒸発させることにより金属酸化物からなる無機質の塗膜を形成する。金属アルコキシド化合物の具体例として、アルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシアルミニウム、アルコキシマグネシウム、アルコキシジルコニウム、あるいはこれらの分子が数個から数十個重合したものがある。またこの他にも金属アセチルアセトナートやシラノール化合物を主成分とする塗料によっても同様な皮膜を形成できる。この時、透明無機絶縁体薄膜105の厚さは曲げ応力や温度変化でクラック、剥離等を生じにくくするため薄い方が良く、具体的には10μm以下であることが好ましく、5μm以下であることがより好ましい。

【0024】また無機絶縁体のコーティングをスパッタ法で行う場合、金属酸化物のターゲットを用いてスパッタ蒸着して、あるいは金属酸化物を構成する金属をターゲットにして反応性ガスの雰囲気下でスパッタして、高分子フィルム上に無機絶縁体薄膜を形成する。スパッタリングは通常アルゴン雰囲気下で行い、反応性ガスとして酸素ガス等をアルゴンガスに添加して行う。

【0025】プラズマCVD法で無機絶縁体をコーティングするには、金属酸化物を構成する金属元素を含む原料ガスと酸素原子を含む原料ガスを混合して、RF（Radio Frequency）波あるいはマイクロ波のような高周波放電でプラズマ化して、高分子フィルム104上に透明無機絶縁体薄膜105を形成する。

【0026】透明無機絶縁体薄膜105は、高分子フィルム104上に形成された際に、高分子フィルム104と併せた水蒸気透過率が40℃、90%RHの環境下において10g/m<sup>2</sup>・24hr以下であることが好ましく、1.0g/m<sup>2</sup>・24hr以下であることがより好ましい。また、光透過率は400nmから800nmの

波長領域で90%以上であることが望ましい。

【0027】一方、透明無機絶縁体薄膜層105にピンホールが存在するとその部分から水蒸気が浸入し光起電力素子の劣化の原因となるので、ピンホールの発生を極力抑える薄膜形成プロセスを用いることが重要である。このため、例えばスパッタ法や蒸着法の場合は、純度の高いターゲット材・原料ガスと平滑度の高い高分子フィルムを用いることが挙げられる。また塗料の塗布の場合は、繰り返し塗布等が挙げられる。透明無機絶縁体の具10体的な材料としては、酸化珪素、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム及び酸化ジルコニアから選択される少なくとも一種以上を含むものが使用される。

【0028】高分子フィルム104は、上記に挙げた種々の薄膜形成法、即ち、塗料の塗布、スパッタ法、プラズマCVD法による無機質薄膜形成に十分耐え得る耐熱性、耐薬品性を備えていることが必要である。また、表面樹脂層を通してとはいえども太陽光に直接晒されることを考慮して、ある程度の耐候性(耐光性)を有していることが望ましい。更に、無機物と有機樹脂の双方への密着性が良好で、耐擦傷性を向上させるために、厚さ200 $\mu\text{m}$ 以上の硬質フィルムであることがより望ましい。このような目的にかなう高分子フィルムの原料樹脂としては、例えば、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル、ポリプロピレン、アセテート樹脂、フッ素樹脂等がある。また、金属酸化物をコーティングする面をコロナ放電やプライマー等で予め処理しておき、金属酸化物とフィルムとの密着性を高めることもできる。

【0029】本実施態様例では上記方法で作られた透明30防湿フィルム106を1枚挿入しただけであるが、必要に応じて複数枚挿入することも可能である。この際、透明防湿フィルムは一層より二層、二層より三層の方が防湿および耐スクラッチ効果(耐擦傷効果)が高くなるが、光の透過率を抑制しない範囲で決定する。透明無機絶縁体薄膜105は、高分子フィルムの受光面側に形成されている方が金属酸化物の紫外線吸収効果によりフィルムの光劣化が抑えられるため望ましいが、逆側であっても構わない。また、フィルムの両面に透明無機絶縁体薄膜105を形成することももちろん可能である。更40に、無機物層(透明無機絶縁体薄膜105)と有機高分子層102との接着性を向上させるため、防湿フィルム106の表面をシランカップリング剤、有機チタネート化合物等の有機金属化合物で処理してもよい。

【0030】フッ化物重合体フィルム107としては、例えばETFE(エチレン・四フッ化エチレン共重合体)、PCTFE(三フッ化塩化エチレン樹脂)、PFA(四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体)、PVDF(フッ化ビニリデン50

樹脂)、PVF(フッ化ビニル樹脂)等が挙げられる。尚、有機高分子層102と接する面を予めコロナ放電等で処理しておき、有機高分子層との接着性を高めることもしばしば行われる。

【0031】有機高分子層102は、フッ化物重合体フィルム107、透明防湿フィルム106及び裏面材101を光起電力素子103に接着するとともに、外部からの衝撃や引っかきから光起電力素子103を保護する充填剤としての役目を果たしている。有機高分子層10210の材料としては、例えばEVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、PVB(ポリビニルブチラル)、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、アクリル樹脂等の透明な樹脂を主成分とする接着剤が用いられる。これらの樹脂には耐熱性を高めるための架橋剤や熱酸化防止剤、光劣化を抑えるために紫外線吸収剤や光酸化防止剤を添加することが望ましい。また、透明防湿フィルム106上の透明無機絶縁体薄膜105との密着性を十分にするために、樹脂中に予めシランカップリング剤や有機チタネート化合物を添加しておくことも行われる。

【0032】更に、太陽電池に到達する光量の減少をなるべく抑えるために、有機高分子層102を構成する透明有機高分子の光透過率は、400nm以上800nm以下の可視光領域において80%以上であることが望ましい。また大気からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.1~2.0であることが好ましく、1.1~1.6であることがより好ましい。

【0033】図1の太陽電池モジュールの作製方法としては、真空ラミネーターによるラミネーションが一般的である。即ち、透明な有機高分子樹脂をシート状に成型したものを接着シートとして用い、裏面材101/接着シート/光起電力素子103/接着シート/透明防湿フィルム106/接着シート/フッ化物重合体フィルム107の順に重ねたものを、減圧下で1kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力を加えながら所定時間加熱し、ラミネートモジュールを得る。

【0034】絶縁性の裏面材101としては、例えば、種々の絶縁性樹脂、セラミックス、ガラス、絶縁被覆した金属基板、アルミラミネートフィルム、ガラス繊維強化プラスチック(FRP)等が用いられる。

【0035】本発明に於ける光起電力素子は、少なくとも導電性基体上に、光変換部材としての半導体光活性層が形成されたものである。その一例としての概略構成図を図2に示した。この光起電力素子は、導電性基体201、裏面反射層202、半導体光活性層203、透明導電層204、集電電極205、出力端子206、導電性接着剤207、絶縁体208から構成される。

【0036】導電性基体201は、光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。材料としては、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、

ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ鋼板等、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックス等がある。

【0037】導電性基体201上には、裏面反射層202として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。金属層には、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni等が用いられ、金属酸化物層には、例えば、ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>等が用いられる。金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等がある。

【0038】半導体光活性層203は、光電変換を行う部分で、具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコン系、あるいはCuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, GaAs, CdS/Cu<sub>2</sub>S, CdS/CdTe, CdS/InP, CdTe/Cu<sub>2</sub>Teをはじめとする化合物半導体等が挙げられる。この半導体光活性層203の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化または非晶質シリコンの熱処理、アモルファスシリコン系の場合はシランガス等を原料とするプラズマCVD法、化合物半導体の場合はイオンプレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、電析法等が挙げられる。

【0039】透明導電層204は太陽電池の上部電極の役目を果たしている。透明導電層204に用いられる材料としては、例えば、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO), ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>等、高濃度不純物ドーパした結晶性半導体層等がある。形成方法としては抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD法、不純物拡散法等がある。

【0040】透明導電層204の上には、電流を効率よく集電するために、格子状の集電電極（グリッド）205を設けてもよい。集電電極205の具体的な材料としては、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Au, Ag, Ni, Cu, Sn, あるいは銀ペーストをはじめとする導電性ペースト等が挙げられる。集電電極205の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターンニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法等がある。導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボン等をバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノール等の樹脂が挙げられる。

【0041】最後に起電力を取り出すために、出力端子

206を導電性基体201と集電電極205に取り付ける。導電性基体201へは、銅タブ等の金属体をスポット溶接や半田で接合する方法が取られる。また集電電極205へは、金属体を導電性接着剤や半田によって電気的に接続する方法が取られる。尚、出力端子206を集電電極205に取り付ける際、出力端子206が導電性基体201や半導体光活性層203と接触して短絡するのを防ぐために、絶縁体層208を設けることが望ましい。

【0042】上記のようにして作製した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列か並列に接続される。また、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

【0043】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

（実施例1）

（光起電力素子）アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池（光起電力素子）を作製した。作製手順を図2を用いて説明する。即ち、洗浄したステンレス基板201上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層（膜厚5000Å）とZnO層（膜厚5000Å）を順次形成する。次いで、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからn型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからi型a-Si層を、またSiH<sub>4</sub>とBF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからp型微結晶μc-Si層をそれぞれ形成し、n層膜厚150Å/i層膜厚4000Å/p層膜厚100Å/n層膜厚100Å/i層膜厚800Å/p層膜厚100Åの層構成のタンデム型a-Si光電変換半導体層203を形成した。

【0044】次に、透明導電層204として、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜（膜厚700Å）を、O<sub>2</sub>雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着することで形成した。更に、集電用のグリッド電極205を銀ペーストのスクリーン印刷により形成した。最後に、マイナス側端子として銅タブをステンレス基板201にステンレス半田を用いて取り付け、またプラス側端子として錫箔のテープを銀ペーストにして集電電極に取り付けて出力端子206とし、光起電力素子を得た。

【0045】（透明防湿フィルム）図4の構成のRFプラズマCVD装置（マグネトロンスパッタ装置）を用いて厚さ25μmのPETフィルム401（東レ製、商品名「ルミラー」）上に酸化珪素薄膜を形成した。ターゲット材406には、二酸化珪素を用いた。

【0046】具体的にはまず、PETフィルム401を180℃に加熱し、10<sup>-6</sup>Torrの真空度まで排気した後、ガス導入管408からそれぞれアルゴンガス6sccm、酸素ガス2sccm、水素ガス1sccmの流量で流し、スパッタ処理室（プラズマ処理室）407内の圧力を5mTorrに調節した。次いで13.56M

Hzの高周波電源409から200Wを供給して、巻き出しロール403から巻き出されるPETフィルム401上に連続的に厚さ0.1 $\mu$ mの酸化珪素の薄膜を形成し、得られた透明無機絶縁体薄膜形成後のPETフィルム402を、巻き取りロール404に巻取った。尚、この装置にはその他、アノード（アース）電極兼ヒータ405やカソード電極（ターゲット）406が設けられている。

【0047】（太陽電池モジュール）太陽電池モジュールの作製方法を図1を用いて説明する。直並列接続して所望の出力を取り出せるようにした光起電力素子を図1の構成でラミネートした。裏面材101としてはアルミラミネートテドラフィルムを用いた。また有機高分子102としては、架橋剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤を予め添加して成型したシート状EVA（モーベイ社製、厚さ460 $\mu$ m）を用いた。更に透明防湿フィルム106としては上記のPETフィルムを、フッ化物重合体フィルム107としては有機高分子との接着面をコロナ放電処理したETFEフィルム（デュボン製、商品名テフゼルT2フィルム、一軸延伸、厚さ38 $\mu$ m）を、それ

ぞれ用いた。【0048】これら各構成材のラミネート処理は、真空ラミネーターで1 Torr程度に排気して大気圧をかけ、150℃で30分間加熱することによって行った。出力端子はあらかじめ被覆材の端面よりはみ出させておいてラミネートすることにより外部に取りだした。

【0049】（評価方法）上記方法にて作製した太陽電池モジュールについて以下の項目について評価を行った。またこれら項目について行った評価結果について表1に示す。

【0050】（1）温湿度サイクル  
-40℃/1時間、85℃/85%RH/4時間の温湿度サイクル試験を20サイクル行い、試験後の太陽電池モジュールの外観を観察した。

【0051】（2）耐湿度  
ソーラーシミュレーターで受光面に100mW/cm<sup>2</sup>の疑似太陽光を照射しながら85℃/85%RHの雰囲気中に太陽電池モジュールを24時間置き、試験前後の太陽電池モジュールのAM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の光照射下での変換効率を測定し、10サンプルの太陽電池モジュールにおける平均の変換効率の相対低下率を求めた。

【0052】（3）耐擦傷性  
図3のように、厚さ1mmのカーボンスチール製鋸刃302の直角部に3ポンドの荷重をかけ、太陽電池モジュール受光表面301を引っかき、光起電力素子に損傷がないかを評価した。

【0053】（実施例2）

（光起電力素子）実施例1と同様にして光起電力素子を作製した。

【0054】（透明防湿フィルム）図5に示した構成のマイクロ波放電プラズマCVD装置を用いて両面コロナ放電処理した厚さ64 $\mu$ mのETFEフィルム501（デュボン製、商品名テフゼルT2フィルム、一軸延伸）上に、アルミナ薄膜を形成した。

【0055】まずETFEフィルムを200℃に加熱し、10<sup>-6</sup>Torrの真空度まで排気した後、ガス導入管509からアルゴンガス100sccmでAl（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>3</sub>をバブリングしたガスと酸素ガス300sccmを導入し、堆積室506の内圧を0.1Torrに保った。次いで、マイクロ波電源511からマイクロ波導波管510と導入窓508を通して300Wのマイクロ波を導入して放電させてプラズマ507を発生させ、巻き出しロール503から巻き出されるETFEフィルム501上に連続的にマイクロ波プラズマCVDで厚さ0.2 $\mu$ mのアルミナ薄膜を形成し、得られた透明無機絶縁体薄膜形成後のETFEフィルム502を巻き取りロール504に巻取った。尚、この装置にはその他、アース電極兼ヒータ505が設けられている。

【0056】（太陽電池モジュール）実施例1において透明防湿フィルムを上記ETFEフィルムにかえた。また、真空ラミネーターの代わりにロールラミネーターを用いた。即ち、被覆材構成の順に重ねられたアルミラミネートテドラフィルムからなる裏面材101、シート状EVA（モーベイ社製、厚さ460 $\mu$ m）からなる有機高分子層102、透明防湿フィルム106、ETFEフィルム（デュボン製、商品名テフゼルT2フィルム、一軸延伸、厚さ38 $\mu$ m）からなるフッ化重合体フィルム107を連続的に供給し、これらフィルム重畳体の間に光起電力素子を挿入し、ヒートロールで上下から加熱してEVAを熔融させ、連続する被覆材中に複数の光起電力素子がラミネートされたものを作製した。そして被覆材を切断することにより個々の光起電力素子に分離した。その後、150℃の雰囲気下で30分加熱してEVAを架橋させて、太陽電池モジュールを得た。

【0057】（評価方法）実施例1と同様に評価を行い、表1に結果を示した。

【0058】（実施例3）

（光起電力素子）実施例1と同様にして光起電力素子を作製した。

【0059】（透明防湿フィルム）両面コロナ放電処理した厚さ75 $\mu$ mのナイロンフィルム（デュボン製、商品名ダーテック）にアルコキシアルミニウムとアルコキシシランを主成分とする金属アルコキシド系塗料（日板研究所製、商品名セラミカG92-2）を浸漬法にて塗布・硬化（150℃、20分）し、両面に厚さ5 $\mu$ mのアルミナと酸化珪素の混合物の薄膜を形成した。

【0060】（太陽電池モジュール）実施例1において透明防湿フィルムを上記ナイロンフィルムにかえ、裏面材を絶縁塗装を施した亜鉛メッキ銅板にかえた以外は同



様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0061】（評価方法）実施例1と同様に評価を行い、表1に結果を示した。

【0062】一方、本発明の実施例の効果を明確にするため、以下のような太陽電池モジュールを作製して実施例と比較した。これら比較例の評価は実施例と同じ方法で行い、またその結果を表1に示した。

【0063】（比較例1）実施例1において酸化珪素薄膜を形成していないPETフィルムを用いた他は実施例1と同様にして、太陽電池モジュールを作製した。

【0064】（比較例2）実施例2においてアルミナ薄膜を形成していないETFEフィルムを用いた他は実施例2と同様にして、太陽電池モジュールを作製した。

【0065】（比較例3）実施例3において塗料を塗布していないナイロンフィルムを用いた他は実施例3と同様にして、太陽電池モジュールを作製した。

【0066】（比較例4）実施例1においてPETフィルムを挿入しない他は同様にして、太陽電池モジュールを作製した。

【0067】（比較例5）

（光起電力素子）実施例1と同様にして光起電力素子を作製した。

【0068】（太陽電池モジュール）上記作製した光起電力素子を所望の出力が得られるように直並列接続した後、裏面にエポキシ樹脂-液硬化型接着剤（横浜ゴム製、商品名ハマタイトY3800）を塗布し、また裏面材として絶縁塗装したガルバリウム鋼板（0.3mm厚）を接着した。次に出力端子と銅板裏面をテープによりマスクし、光起電力素子の受光面側にアルコキシシランを主成分とする金属アルコキシド系塗料（日板研究所

製、商品名セラミカG90）を浸漬法にて塗布・硬化（120℃、30分）し、厚さ10μmの酸化珪素層を形成した。この上にシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング社製、品番SZ6030）を0.3重量部添加したフッ素樹脂塗料（日本油脂製、商品名ベルフロ）をエアスプレーにて塗布して厚さ80μmのフッ素樹脂層を形成し、出力端子と銅板裏面のマスクテープを取り去り、太陽電池モジュールを得た。

【0069】表1から明らかな通り、高分子フィルムに透明無機絶縁体薄膜を形成したものを防湿層として用いた実施例の太陽電池モジュールでは、高湿度環境下における促進劣化試験による光電変換機能の低下を著しく抑制できた。

【0070】また実施例1と比較例4から、透明防湿フィルムがモジュール表面の耐擦傷性の向上につながることもわかった。

【0071】更に実施例1～3と比較例5から、透明無機絶縁体薄膜を形成した高分子フィルムを防湿層として用いることにより、光起電力素子上に直接金属酸化物層を形成する場合に比べて、曲げや温度変化による金属酸化物層のクラックや剥離の発生を抑えることができた。

【0072】また実施例2のように、透明無機絶縁体薄膜を表面に形成したフィルムを連続的に供給してロールラミネートを行うことにより、極めて容易にまた迅速に被覆材中に無機絶縁体層を形成することができた。

【0073】尚、本発明に係わる太陽電池モジュールの表面被覆方法は以上の実施例に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変更することができる。

【表1】 太陽電池モジュールの評価結果

10

20

30 果

	温湿度サイクル	耐湿度試験	耐擦傷
実施例1	変化無し	3%	○
実施例2	変化無し	5%	○
実施例3	変化無し	8%	○
比較例1	変化無し	16%	○
比較例2	変化無し	23%	○
比較例3	変化無し	18%	○
比較例4	変化無し	37%	△
比較例5	クラック・剥離が全面に発生	31%	×

耐湿度試験後の前後での変換効率の相対低下率

【0074】

【発明の効果】本発明では、光起電力素子の受光面側が透明有機高分子層とフッ化物重合体層で順次覆われている太陽電池モジュールにおいて、透明有機高分子層内に、透明無機絶縁体薄膜を表面に形成した高分子フィルム（透明防湿フィルム）を少なくとも一枚挿入した構成としたので、防湿性に優れ、高湿度環境下でも機能低下が少なく、長期的に安定した性能を有する太陽電池モジュールを提供できる。

【0075】また有機高分子層に設けた上記透明防湿フィルムによって引っかき等から光起電力素子の損傷を防止することができるため、太陽電池モジュールの耐擦傷性の向上も図れる。

【0076】更に、本発明の太陽電池モジュールは、上記の透明防湿フィルムを用意するだけで現状の太陽電池

モジュールの製造プロセスを変更することなく製造できるため、その生産が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る太陽電池モジュールの概略を示した断面図である。

【図2】図1の太陽電池モジュールで使用する光起電力素子の基本構成を示した断面図である。

【図3】実施例で用いた太陽電池モジュールの耐擦傷性試験の説明図である。

【図4】実施例においてPETフィルムに透明無機絶縁体薄膜を形成するためのRFプラズマCVD装置の説明図である。

【図5】実施例においてETFEフィルムに透明無機絶縁体薄膜を形成するためのマイクロ波放電プラズマCVD装置の説明図である。

【図6】従来の太陽電池モジュールの一例を示す断面図

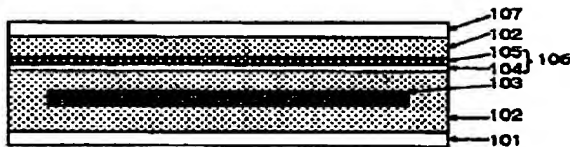
である。

【符号の説明】

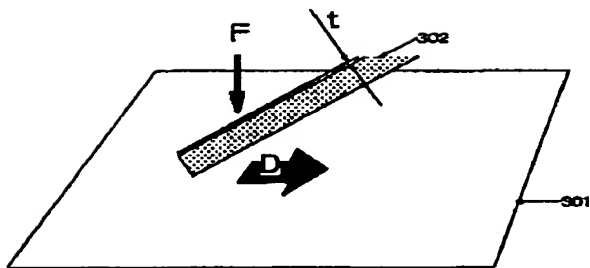
- 101 裏面材、
- 102 有機高分子層、
- 103 光起電力素子、
- 104 高分子フィルム、
- 105 透明無機絶縁体薄膜、
- 106 透明防湿フィルム、
- 107 フッ化物重合体フィルム、
- 201 導電性基体、
- 202 裏面反射層、
- 203 半導体光活性層、
- 204 透明導電層、
- 205 集電電極、
- 206 出力端子、
- 207 導電性接着剤、

- 208 絶縁体、
- 301 太陽電池モジュール受光表面、
- 302 カーボンスチール製鋸刃、
- 401 PETフィルム、
- 403、503 巻き出しロール、
- 404、504 巻き取りロール、
- 408 ガス導入管、
- 409 高周波電源、
- 501 ETFEフィルム、
- 10 509 ガス導入管、
- 510 マイクロ波導波管、
- 511 マイクロ波電源、
- 601 フッ化物重合体薄膜層、
- 602 熱可塑性透明有機樹脂、
- 603 光起電力素子、
- 604 絶縁体層。

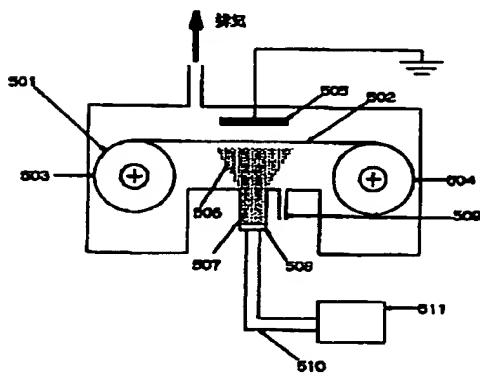
【図1】



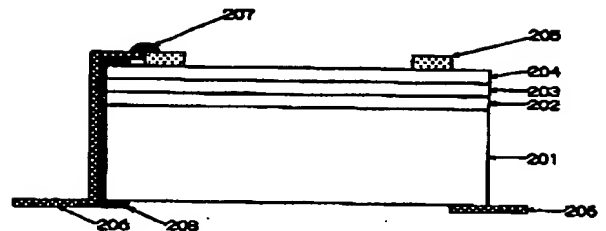
【図3】



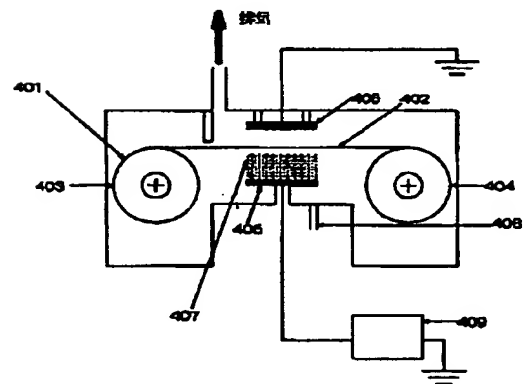
【図5】



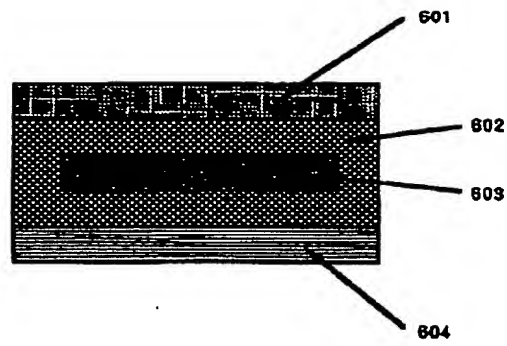
【図2】



【図4】



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 聡  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ 20  
ン株式会社内